

PRODUCTION OF CATION EXCHANGE MEMBRANE**Publication number:** JP54107889**Publication date:** 1979-08-24**Inventor:** SADA TOSHIKATSU; NAKAHARA AKIHIKO; BABA
HIDEJI; SHIROMIZU MASAKI**Applicant:** TOKUYAMA SODA KK**Classification:****- international:** B01D69/12; B01D69/00; (IPC1-7): C08J5/22**- european:** B01D69/12D**Application number:** JP19780015019 19780214**Priority number(s):** JP19780015019 19780214

Report a data error here

Abstract of JP54107889

PURPOSE: To produce a cation exchange membrane with high resistance to chemicals, oxidation and heat, and good electrochemical properties by polymerizing a copolymer of a fluorine-contg. vinyl monomer having a cation exchange group and a fluorine-contg. polyvinyl cpd. to the surface layer part of uncross-linked fluorine-contg. cation exchange membrane. **CONSTITUTION:** As the above cation exchange membrane to be treated, a cation exchange membrane is used which is made of copolymer of $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ and perfluoro (3,6-dioxo-4-methyl-7-octenesulfonyl fluoride), etc. The surface layer part of the membrane is coated with a partially polymerized material with a viscosity of 0.05- 50 P obtd. by copolymerizing a fluorine-contg. vinyl monomer having a cation exchange group, e.g. $\text{CF}_2=\text{CFO}-(\text{CF}_2)_5\text{OCF}=\text{CF}_2$ with a fluorine-contg. polyvinyl cpd. The material is then thoroughly polymerized by irradiating the coated face with ultraviolet rays to form a cation exchange layer of a covalent bond type cross-linked structure on the surface layer part, thus obtaining a desired cation exchange membrane.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—107889

⑪Int. Cl.²
C 08 J 5/22

識別記号 ⑬日本分類
1 0 1 13(9) F 131

庁内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)8月24日
7415—4F

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭陽イオン交換膜の製造方法

⑯特 願 昭53—15019
⑰出 願 昭53(1978)2月14日
⑱発 明 者 佐田俊勝
徳山市御影町1番1号 徳山曹
達株式会社内
同 中原昭彦
徳山市御影町1番1号 徳山曹

達株式会社内
⑲発 明 者 馬場秀治
徳山市御影町1番1号 徳山曹
達株式会社内
同 白水正樹
徳山市御影町1番1号 徳山曹
達株式会社内
⑳出 願 人 徳山曹達株式会社
徳山市御影町1番1号

明 願 書

1. 発明の名称

陽イオン交換膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 共有結合性の架橋構造を有しない含ふつ素系陽イオン交換膜或は容易に陽イオン交換膜に変換しうる含ふつ素系高分子膜状物の少なくとも一方の面に、陽イオン交換基或は陽イオン交換基に変換できる官能基を有する含ふつ素系ビニル単量体と含ふつ素系ポリビニル化合物を共重合して得た0.05～50ボイズの粘度を有する部分重合物を存在せしめた後重合を完結し、必要に応じて陽イオン交換基を導入することを特徴とする陽イオン交換膜の製造方法。

(2) 含ふつ素系ビニル単量体がパーフルオロ系化合物である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 含ふつ素系ポリビニル化合物がパーフルオ

ロ系化合物である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(4) 陽イオン交換基がスルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、パーフルオロ三級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種以上である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は陽イオン交換膜の製造方法に関し耐薬品性、耐酸化性、耐熱性及び電気化学的性質の良好なる陽イオン交換膜の製造方法を提供するものである。

イオン交換膜は今日各方面に利用され、その適用範囲も広がっている。特に電解—アルカリ金属塩電解、有機電解反応、腐敗処理—等の酸化還元雰囲気中使用する場合が非常に増えており、今後も増える可能性は極めて大きい。

一般に炭化水素系のイオン交換膜は還元雰囲気には極めて安定であるが、酸化雰囲気では短時間で劣化してしまう。特に近年、酸化

性雰囲気においてイオン交換膜を用いる場合が増えており、例えばアルカリ金属塩水溶液の電気分解、有機電解反応の隔膜、廃水の電解処理、金属イオンの酸化処理、還元処理、更には燃料電池の隔膜等への利用は多い。また通常の透析、電気透析等においても膜面、膜内に巨大有機イオンが付着したときには膜をイオンが透過するときのイオンの抵抗が増大し且つ透過度も減少してくる。このような場合、やはり膜の性能を回復するために酸化剤による処理、加熱処理をして膜に有害な有機質を除去することが有効であり、イオン交換膜自体に耐酸化性、耐熱性があることが望ましい。

耐酸化性を有するイオン交換膜としては従来から知られているパーフルオロスルホン型膜、パーフルオロリン酸型膜、パーフルオロカルボン酸型膜等が数多くあるが、これらはいずれも耐酸化性においては極めて優れたものであるにも拘らず、膜の性能的な

面で非架橋性であるために限界がある。例えば膜が要している溶液の濃度によつて含水量が極端に変化し、それに応じて膜性能の変化が著しい。また陽イオン性の巨大有機イオンを含んだ溶液の電気透析、拡散透析等の所謂透析を実施する場合に巨大有機イオンが極めて容易に膜内に入り、従来の架橋性の陽イオン交換膜に比較して電気抵抗の経時的増大の割合及び増加したときの最大値が極めて高いそして同時に電流効率の低下も著しい。

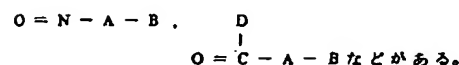
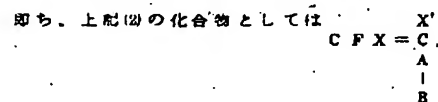
また共有結合性の架橋構造が形成されていないために、膜が使用中に伸び縮み、使用中の寸法変化が大きく、しわ等の発生を招き、電気透析の場合は溶液の流れを不均一とし、電極反応の隔膜に用いる場合にはガスの滞留等を招き好ましくない。

本発明者等は上記した欠点を有する非架橋の含ふつ素系陽イオン交換膜の改良に鋭意研究した結果、該非架橋性の含ふつ素系陽イオン交換膜の膜層部に特定の処理を施すこ

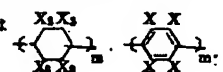
とによつて耐薬品性、耐熱性、耐酸化性及び電気化学的性質の一段と優れた陽イオン交換膜が得られる方法を見出し、本発明を完成するに至つた。即ち、本発明は共有結合性の架橋構造を有しない含ふつ素系陽イオン交換膜は容易に陽イオン交換膜に交換しうる含ふつ素系高分子膜状物の少くとも1方の面に、陽イオン交換基或は陽イオン交換基に交換できる官能基を有する含ふつ素系ビニル単基体と含ふつ素系ポリビニル化合物を共重合して得た0.05～50ポイズの粘度を有する部分重合体を存在せしめた後、重合を完結し、必要に応じて陽イオン交換基を導入することを特徴とする陽イオン交換膜の製造方法である。

本発明に用いられる共有結合性の架橋構造を有さない含ふつ素系陽イオン交換膜或は陽イオン交換膜に容易に交換出来る高分子膜状物としては、疎水結合性の能力によつて不溶化されている陽イオン交換膜或はその原料質を総称する。例えば(1)一般式で $CFX=CYZ$

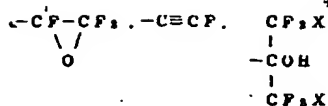
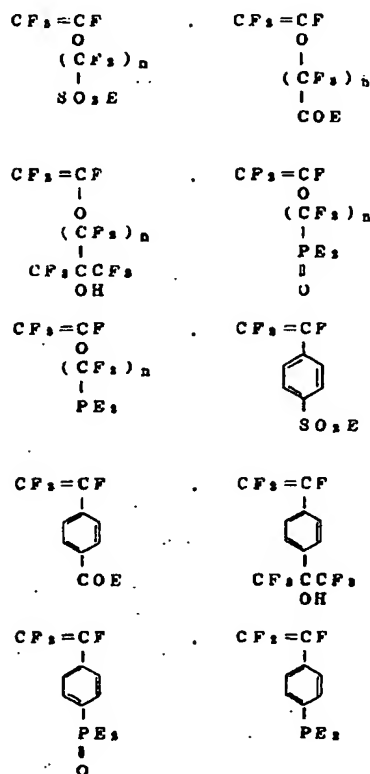
(ここでX、Yは-H、-F、-Cl、-CnF_{2n+1}(n=1~5)、Zは-H、-F、-Cl、-O-CnF_{2n+1}(n=1~5))で表わされる一群の含ふつ素化合物と(2)該含ふつ素化合物(1)と共重合可能であり、且つ陽イオン交換基、陽イオン交換基を容易に導入、或は陽イオン交換基に容易に交換できる官能基を有する含ふつ素化合物として、陽イオン交換基或は官能基に対してα位の炭素にふつ素原子が少なくとも結合した化合物、好ましくはパーフルオロ系の化合物で、次に示したものの中の一種以上と共重合して膜状としたものである。



ここでDは-CF₃、-C₂F₅などのうちのいずれか一種を示す。Aは

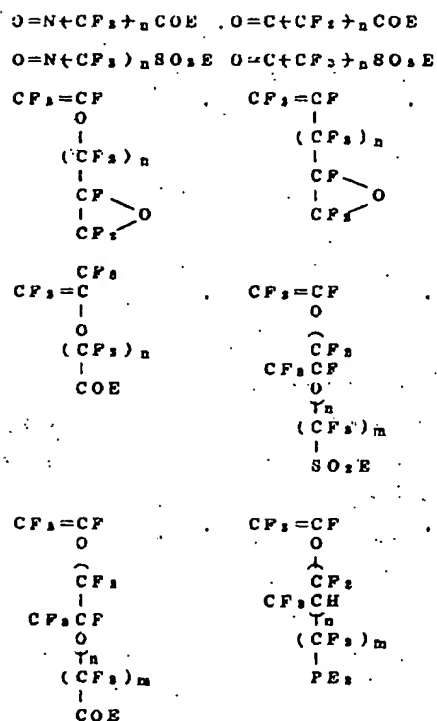
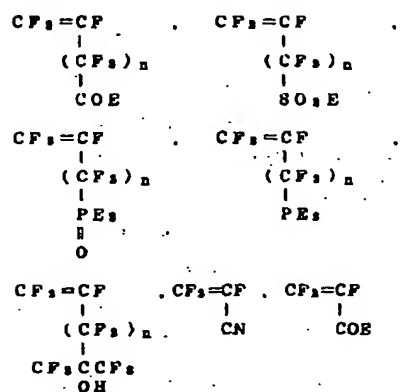


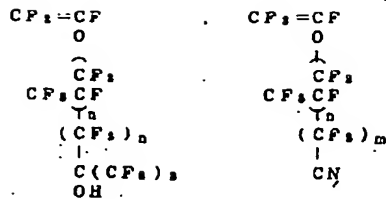
m, n は 0 または 1 以上の正の整数、 X は $F, C\Delta, H, -CF_2, -C_2F_2$ などのうちのいずれか一種以上、 X' は $F, -CF_2, C_2F_2$ のうちのいずれか一種以上を示す。B は $-SO_2E, -PE_2, -PE_1, -E, -COE, -CN, -CF=CF_2$ 、
O



EはOM, OR₁, ハロゲン, OH, NR₁R₂ (Mは金属イオン, 有機陽イオンのうちのいずれか一種以上; R₁, R₂は水素, 金属イオン, 有機陽イオン, 炭素数1から20までの飽和, 不飽和のアシル基, 脂環基, 芳香族基, 複素環基)を示す。

更にこれを具体的に若干例示すると





などであるが、単にここでは例示したのみでこれに限定されるものでない。更にこれらの単量体を共重合させる他に(3)ヘキサフルオロプロピレンオキサイド、トリフルオロニトロソメタン、ヘキサフルオロアセトン、パーフルオロブタジエン等々の従来公知のパーフルオロ化合物が好適に用いられる。このような共有結合性の架橋構造を有さない陽イオン交換膜の代表的な例としては、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクタンスルホンフルオリド)の共重合体から得た陽イオン交換膜がある。

このような膜の膜表面に共有結合性の架橋

こと、また含ふつ素ポリビニル化合物は2~50% (重量) 含有していることが望ましく、その他の成分として1~4.5% (重量) の前記(1)、(3)の含ふつ素単量体が含まれていることが望ましい。前記(2)の単量体が多量に含まれていると電気抵抗は低減するが共有結合性の架橋構造を有さないイオン交換膜と対比して本発明の膜の効果が失われてくるので望ましくない。

また架橋構造を形成せしめる含ふつ素ポリビニル化合物はあまりに量が少ないと架橋効果が少なく、またあまりに大量に用いると膜の電気抵抗の高騰を招き工業的には極めて取扱い難いものとなってしまう。

また(1)及び(3)のうちの含ふつ素単量体のうちから選択される一種以上は生成した膜表面に柔軟性が賦与され、なお膜表面の固定イオン濃度を高めてより高い電気化学的性質が膜に賦与されるために疎水性雰囲気と賦与するものが望ましい。

構造を有する陽イオン交換膜を形成するに際して用いられる陽イオン交換基は陽イオン交換基に変換しうる官能基を有する含ふつ素ビニル単量体としては、前記(1)に於いて示されたビニル単量体が一種以上何ら制限なく用いられる。そして共有結合性の架橋構造を形成するために含ふつ素ポリビニル化合物、例えば $\text{CFX}=\text{CX}'-\text{O}-\text{A}-\text{O}-\text{CX}'=\text{CFX}$ が用いられる。ここで X, X', A は前に記載した通りであるが、具体的な例としては $\text{CF}_3=\text{CFO}+(\text{CF}_3)_n\text{OCF}=\text{CF}_3$ (n は 2~24 の正の整数) が用いられる。

その他に前記(1)及び(3)に記載した含ふつ素単量体を一種以上共重合させて膜表面で共有結合性の架橋構造を有する陽イオン交換性の膜を形成してもよい。この場合の含ふつ素単量体の組成としては前記(2)の陽イオン交換基、又は陽イオン交換基に変換出来る官能基を有するビニル単量体一種以上を全単量体に対して5% (重量) 以上80% 以下含有している

上記の単量体混合物を部分重合体として作る手段は特に限定的ではなく、ラジカル重量開始剤の存在下、紫外線・可視光等によつて光増感剤の存在下、不存在下に、 α , β , γ 線, X線等の電離性放射線による方法など何ら制限なく用いることができる。また重合は溶液重合、懸濁重合、乳化重合、或は溶液媒の減圧重合などの重合もできる。これらの重合方法の異なる3種方法で部分重合体を得たとき、溶液重合、懸濁重合によつて部分重合体を得たときにはその粘度が0.05ポイズ~50ポイズの範囲内にあることが望ましい。例えば溶液重合で得た部分重合ポリマーの粘潤な溶液を非架橋性の陽イオン交換膜はその原膜に付着せしめて、これの重合を完結するとき極めて好都合である。溶液重合の場合には粘潤な部分重合ポリマー溶液を被膜状物に付着させて一部浸透させ、付着した部分重合膜に気泡を生じないように溶液を飛散させて浸透はさせながら重合を完結させれ

ばよい。従つて、このような場合には該重合物の仕込み量を適当に調整して、まだ二重結合を残させ、三次元構造を形成しない状態で、即ち溶状状態で上記粘度範囲にあることが必須である。また乳化合・熱重合に於いても不融不溶の三次元構造が形成される前の段階で乳重合、熱重合から上記部分重合物のみを取り出して該溶状物に付着させてもよく、この場合はこの取り出した部分重合物が上記範囲の粘度を有することが望ましい。部分重合物の粘度が0.05〜5.0ポイズ以外の範囲のものをを用いると好ましくない。0.05ポイズ以下の粘性の部分重合物は溶媒によつて希釈されている場合にあまりにその濃度が薄く、また、ビニル化合物のみで出来ている場合にはあまりにその重合度が低いため、いずれの場合も本発明の目的とする溶状に共有結合性の架橋構造を有する膜を形成することがむづかしい。

逆に5.0ポイズ以上の粘度を有する部分重

合物は該部分重合物中に残存する気泡を除去することが容易でないこと、及び本発明の最も理想的な形態である一部低重合物が非架橋性の陽イオン交換膜またはその原料質である高分子溶状物の中に浸漬し、且つ浸漬部に完全な膜をなして共有結合性の架橋構造を有する膜を形成するということが困難なほど部分重合物の分子量が大きくなつてしまい、浸漬部に上記架橋構造を有する膜を形成しても、使用中に潰脱してしまう現象が生じる。

このような共有結合性の含ふつ素系陽イオン交換膜を形成する膜の厚みは特に限定的ではなく、それを使用する単電体の種類、組成等によつて異なるしまた使用目的によつても異なるが、膜の性質として膜の電気抵抗は使用条件下において30Ω-cm以下、少なくとも20Ω-cm以下であること、及び輸率は0.70以上であることが望ましく、この性能を満足するように厚みを制御すればよい。

本発明の膜では樹脂成分のみから出来た膜

を用いてもよいが、工業的に大面積の膜を用いるときには補強材を用いることが望ましい。補強材としては多孔性基材が用いられるが、多孔性基材としては酸化性、耐熱性を有する陽イオン交換膜という観点からすると、同様に耐酸化性、耐熱性を有するもので出来たものが必要であり、ポリテトラフルオロエチレンの繊維のようにエマルジョン紡糸されるもの、ポリテトラフルオロエチレンとエチレンの共重合物のように熔融成型可能な高分子物で出来た繊維、或は含ふつ素系ポリマーで出来た紙外透過膜のような微多孔度、炭素繊維で出来た布等、平織布、メリヤス織等の編物等で目的に応じて各種目の荒さの違つたものが用いられる。好ましくはポリテトラフルオロエチレン製の炭素繊維による平織布で糸の太さとしては50デニール〜60デニールのもので織つたもので膜の電気抵抗の増大に影響が出来るだけ少ないものが望ましい。この多孔性基材は非架橋性の陽イオン交換膜或は

その原料である高分子溶状物の方に存在していてもよく、或は、共有結合性の架橋構造を有する陽イオン交換膜部分に偏在していてもよく、或はその中間にあつてもよい。勿論、多孔性基材とイオン交換樹脂成分との接着性を向上するために多孔性基材にエツチング、部分重合物と親和性の良い化合物をグラフト重合処理等施した場合に特に好結果がもたらされるものである。

部分重合物を非架橋性の陽イオン交換膜成はその原料質である高分子溶状物に付着させる方法は、両面に存在させたいときは部分重合物中に浸漬すればよく、片方の膜面のみに付着させる方法は塗布、噴霧等適宜実施することが出来る。付着させた部分重合物は重合を完結し不融不溶の三次構造を有するものとしなければならないが、この場合の重合を完結する方法も従来公知の方法が何ら制限なく用いられ、紫外線・可視光等を用いて光増感剤の存在下、不存在下に光重合させる方法、

α , β , γ 線、X線等の電離性放射線を用いる方法、ラジカル開始剤を更に改め込ませて行なう方法、加熱によつて行なう方法等各種の方法を採用できる。このようにして得られた膜層部に不融不溶の三次元構造を有する非架橋性の陽イオン交換膜或はその原料質である高分子原料物は、そのままは陽イオン交換基への変換（陽イオン交換基の導入を含む）の処置を施して陽イオン交換膜として利用することができる。この場合の処置方法としては従来公知の方法が何ら制限なく用いられる。例えば酸ハライドの場合にはアルカリ金属水酸化物による加水分解処理、酸エステル、ニトリル等は酸或はアルカリによる加水分解処理、その他エポキシ、ペンダント二重結合、三重結合等それぞれそれに応じた従来公知の陽イオン交換基への変換処理をすればよい。しかし、これらの反応を実施する場合、特に留意すべきことはふつ素系化合物の低い界面エネルギーであり、酸ハライド基の加水分解

を可逆ソーダ水溶液で実施したとき極めて反応時間は長くなるのに有機溶媒を用いたとき、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の溶媒を水と混合して用いたときは極めて反応時間が短かく極めて効率よく加水分解処理を実施することができるのである。以上本発明の方法について概略述べたが、本発明の膜の膜層部に更に我々が先に発明した陰イオン性の交換基を有する膜を酸アミド結合等によつて形成する方法、中性の膜を形成する方法、カルボン酸基を有する膜を形成する方法等を適用して更に一陽イオン交換膜の性能を高めることも出来る。

以上の他に陽イオン交換基としては水溶液、水-有機溶媒混合液において負の電荷となりうるものなら何ら制限なく存在していても差しつかえない。例えば硫酸エステル基、フェノール性水酸基、リン酸エステル基、金属キレート化合物で負の電荷となりうるもの等々

を部分重合物を作る際に、部分重合物を作つたあと、更には三次元網状構造を形成したあと適宜導入して差しつかえない。

本発明の方法で得られた含むふつ素系陽イオン交換膜は従来公知の膜を用いる系に何ら制限なく用いられ、特に耐酸化性が要求される系において極めて有用である。電極反応の陽極、酸、塩基の電気分解、アルカリ金属塩の電気分解、メツキ腐食、その他金属陽イオンを含んだ酸性溶液の電気分解の際の陽極、燃料電池その他の高濃度は常電の電池の陽極、電気透析の際のイオン交換膜、その他荷電を有する膜を高濃度酸化雰囲気において用いるときには殆んど半永久的に使用することが出来るものである。

次に、本発明の膜を用いるときの装置は従来公知のものが何ら制限なく用いられ、多量電気透析の場合の棒付型電槽、水槽型電槽、電解反応においては棒付型電解槽、フィンガー型電解槽、複極型電解槽、単極型電解槽、

その他他外装置、燃料電池等従来公知のものが何ら制限なく用いられる。

以下の実施例において本発明の内容を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によつて何ら拘束されるものではない。

以下の実施例中、膜の電気抵抗は80℃で1000サイクル交流によつて測定し、溶液は常に断わらない限り3.5N NaClと6.0N NaOHの両方で測定した。交換容量は0.2N NaOHの所定量の中には塩の量を3時間浸漬してイオン交換反応によつて失われたOHの量を0.1N HClによつて逆滴定して求めてH型の膜1gについての交換容量を求めた。膜の厚みはマイクロメーターによつて求めた。電解装置は有効通電面積が1dm²の二室型の電槽槽を用いて陽極にはチタンの金属の上に二酸化ルアニウムと二酸化タタンをコーティングした不溶性陽極を用い、陰極には鉄板の金属を用いて通常30A/dm²で電解し、溶液には常に断わらない限り飽和食塩水を供

始し、分解率は大约30%で電解し、電解槽内の温度は80~90℃に保った。なお使用した塩水の中のCaとMgの和は1ppm以下であつた。

実施例 1

パーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクタンスルホンフルオライド)とテトラフルオロエチレンの共重合体で加水分解したときの交換容量が0.9ミリ当量/グラム乾燥膜(H型)に相当する2ミルの厚みのシートの上に更に同じ2ミルのシートを重ね、その間に400デニールのテトラフルオロエチレン製の糸をタテ、ヨコともインチあたり50本づつ織つた平織布をはさんで縫着して一枚としたものを非架橋性の高分子膜状物として用いた。

他方、パーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクタンスルホンフルオライド)を主成分とするパーフルオロアルキルビニルエーテルスルホンフルオライド60

部とパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル20部、パーフルオロペンタメチレンビス(パーフルオロビニルエーテル)20部を100部のパーフルオロジメチルシクロブタン中に溶解したものをステンレス製のオートクレーブの中に入れて、-80℃に冷却して、充分に窒素置換、脱気したのちに、-40℃まで温度を上げて全単量体に対して3モル%の H_2P_2 開始剤を導入し、75℃に2時間保つたところ粘質なポリマーの部分重合体の溶液が得られた。これを紫外分析したところ 1.840×10^{-1} のところにてエーテル結合についてのパーフルオロ二重結合が見られた。これの粘度を測定したところ2.4ポイズであつた。

この粘質なモノマー及び部分重合体溶液を上記高分子膜状物の片方の表面部に均一に薄く塗布したのちに塗布面に水銀電気浴ランプ(東芝製SHL-100VV)を均一に照射した。約150時間照射したところ粘性のあつた部分重合体は完全に重合し、一方の膜表面部の

み三次元の架橋構造を有する高分子膜状物を得た。これを水600cc、ジメチルスルホキシド400ccに苛性ソーダ120部を溶解したものの中に90℃で浸漬して、高分子膜状物のスルホンフルオライド基を加水分解してスルホン酸ソーダに変換した。これの交換容量は0.89ミリ当量/グラム乾燥膜(H型)であつた。また加水分解処理する前の高分子膜状物について重量増加を測定したところ5.8%であつた。他方、この部分重合体のみをガラス板の上に展して紫外ランプで照射したところ同様に高分子膜状物が得られ、これを加水分解した際イオン交換膜の交換容量は1.33ミリ当量/グラム乾燥膜(H型)で含水量は15%(乾燥膜H型)であつた。

この膜を用いて飽和食塩水の電気分解を実施した。なお架橋構造を有する膜面を陰極に向けて電解した。1.25N NaOHを収得して電流効率97%であり、NaOH中のNaClの量は12ppmにすぎなかつた。次いで、この

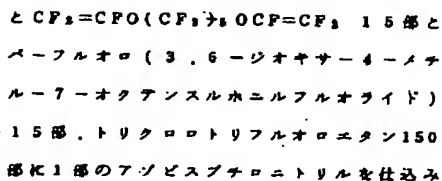
膜を取り出し純水中に浸漬して約1ヶ月間還成して沸とう処理して再び同じ電解に供した。全く性能の変化は認められなかつた。また電槽電圧は390Vでこれも沸とう処理前後変化がなかつた。

他方、上記パーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクタンスルホンフルオライド)とテトラフルオロエチレンからなる高分子膜状物を加水分解処理した膜について同様に飽和食塩水を電解したところ、60N NaOHを収得して電流効率は55%、電槽電圧は375Vであつた。更に1.25N NaOHを収得したところ電流効率は43%となり電槽電圧は475Vとなつた。そこで特開昭49-1497に開示されている方法に準じて陰極室に純水を供給しないで陽極室のNaCl濃度を20Nに調整して電解したところ11.6N NaOHを収得して電流効率77%で電槽電圧429Vであつた。

また別に、ここで用いた二種の膜を用いて

膜は無受働性のため、膜の細孔内に括めて容易に入り込み異常な電気抵抗の高値を招いたものと思われる。

実施例1で用いたと同じパーフルオロ(3,6-ジオキサー-4-メチル-7-オクテンシルホニルフルオリド)とテトラフルオロエチレンの共重合物で補強材の入っていない厚さ4ミルのシートを実施例1と同様に固水分解処理してスルホン酸ソーダとし、更にこれを濃硝酸に浸漬して完全に酸化し、減圧乾燥したものを用いた(交換容量0.91ミリ当量/グラム乾燥酸(H型))。他方、 $\text{CF}_3=\text{CF}$



本発明の膜を用いたところ電解電圧は電解当初は4.62Vであり、1時間後は4.70Vとなつてゐた。ところが比較のために引用した非架橋性膜は電解当初は4.70Vであつたが5分後は7.50Vとなり、30分後には3.55Vとなつて、実質上電解を断絶することは出来なかつた。アルキルピリジニウムイオンは陽イオン交換膜に極めて親和性が高いが本発明の膜では緻密構造のため浸透漏部に付着するのみであるが、比較のために用いた

これを実施例 1 と同じジメチルスルホキシド、水、苛性ソーダからなる混合溶液の加水分解浴に 90℃で 18 時間浸漬した。交換容量は 0.93 ミリ当量/グラム乾燥炭（H型）であり含水量は 15% であった。この炭の電気抵抗は 3.15Ω 一坪であった。また重合を

この膜を用いて飽和食塩水の電気分解を実施したところ、13.5N NaOH を取得して電流効率は93%で、電槽電圧は3.89Vであった。

ナトラフルオロエチレンとパーフルオロ（
3，6-ジオキサ-4-メチル-7-オクタ
ンスルホニルフルオリド）を主成分とする
パーフルオアルキルビニルエーテルスルホ
ニルフルオリドの共重合体で厚みが2ミル
のものを二枚の間にナトラフルオロエチレン製
の平織布（70デニールの糸をタテ、ヨコと
もに70本／inch 打ち込んだもの）をはさ
んで加熱融着して一枚の高分子膜状物とした。
他方、ステンレス製のオートクレーブ中にパ
ーフルオロプロピルパーフルオロビニルエー
テル20部とパーフルオロペンタメチレン
ビス（パーフルオロビニルエーテル）20部

を入れ、これに3モル%の N_2F_2 を開始剤として加えた。これを70℃で8時間加熱したところ粘潤な油状の低重合物が得られた。これの赤外分析をしたところパーフルオロ二重結合に相当する 1840 cm^{-1} に吸収があつた。これに40部の $CF_3=CF$ を加

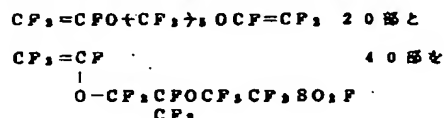
えて混合して粘潤なモノマーのポリマー溶液を製造した。この粘度は1.2ポイズであつた。これに更に α, α' -アゾイソブチロニトリル0.7部を加えて均一に混合した後、これを上記高分子凝状物の一方の面にブラシで塗布し、両面を四弗化エチレンと六弗化プロピレンの共重合体のシートでおおい、両面から強く押えてオートクレーブ中に入れ、真空圧で10 kg/cm²の圧力をかけて120℃に24時間放置した。放冷後膜を取り出して実施例1と同様にジメチルスルホキシド、水、NaOH中で加水分解処理して得られたカルボン酸基の層を有する陽イオン交換膜とした。この膜

の交換容量は0.86ミリ当量/グラム乾燥膜(H型)であつた。また含水量は13.5%で膜の電気抵抗は2911-Ωであつた。

実施例 4

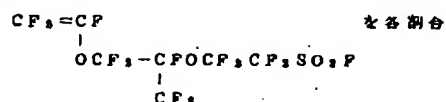


とテトラフルオロエチレンからなる共重合物で厚みが0.15mmのものを非架橋性の陽イオン交換膜の原料として用いた。これを加水分解したときの交換容量は1.52ミリ当量/グラム乾燥膜(H型)であつた。他方、



混合してステンレス製オートクレーブ中に入れて、凍結、減圧脱気を数回くり返して後、50℃に保つて Co^{60} の放射線源から5000 rad/hrの線量率で40 Mrad 7線を照射し

たあと、オートクレーブを開放して見ると極めて粘潤な部分重合物が生成していた。このときこの粘度を測定してみると55ポイズであつた。そこでこれを5つに分けてとり

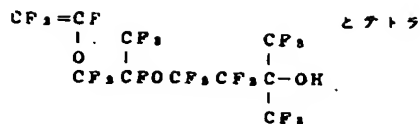


に加えてホモゲナイザーで攪拌し粘度を調整し各粘度の部分重合物の単量体凝状物を得た。これに前記高分子凝状物を浸漬し、引き上げ放置して成る程度凝状物に浸透させたのちにそれぞれを石英板でおおい、水銀紫外ランプから紫外線を照射して重合させた。この膜は次いで加水分解処理して実施例1と同様に飽和食塩水の電気分解を実施した。結果は第1表に示した通りであつた。

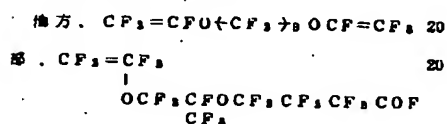
表 1

試料番号	粘度 (ポイズ)	膜の電気抵抗 (Ω-cm)	陰極室のNaOH濃度 (N)	NaOH原料の電流効率 (%)	電圧 (V)
1	0.02	2.8	7.5	93	4.52
2	0.08	2.8	7.5	92	4.12
3	1.8	3.3	7.5	95	3.95
4	2.0	7.6	7.5	95	3.90
5	5.5	24.4	7.5	95	4.88

実施例 5



フルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの三元共重合体で、アルカリ性多価塩に於けるイオン交換容量が1.85ミリ当量/グラム乾燥膜の0.15mmの厚みを有する陽イオン交換膜を共有結合性の架橋構造を有さない陽イオン交換膜として用いた。



部を混合して、トリクロロトリフルオロエタン50部に1部のアソビスイソブチロニトリルをオートクレーブ中で混合溶解した後、液体窒素で冷却し、十分に脱気したのちに、75℃に昇温し3時間放置した。放冷後、得られ

た粘潤な部分重合物の溶液の粘度は1.2ポイズであつた。また、このものの赤外吸収スペクトルでは1840 cm^{-1} にパーフルオロ二重結合の吸収があつた。この中に陽配陽イオン交換膜を浸漬し、膜面に付着させ、一部膜内に浸み込ませたのちに、両面をアルミニウム箔ではさみ、120℃で24時間加熱した。膜面上に付着し、一部浸漬した部分重合物は完全に重合した。この部分重合物を膜面上で付着重合させたものについて重合前後の膜の重量変化を測定したところ1.5%であつた。

この膜を10%苛性ソーダメタノール溶液中に60℃で24時間浸漬したのち、0.1N NaOH中で2時間煮沸処理した後、実施例1と同様にして飽和食塩水の電気分解を実施した。電解結果を第2表に示す。

第 2 表

	NaOH 濃 度 (N)	電流効率 (%)	電解電圧 (V)	NaOH中 のNaCl (48%NaOH 換 算) (ppm)
非架橋性 の膜	14.2	92	4.5	18
本発明の膜	14.5	92	3.8	9

実施例 6

アトラフルオロエチレンとパーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクタンスルホンフルオリド)の共重合体で、加水分解したときの交換容量が0.91ミリ当量/グラム乾燥膜(H型)のもので厚みが6ミルに相当する実施例1と同様のポリアトラフルオロエチレンの補填材の入ったスルホンフルオリド型の高分子膜状物をジメチルスルホキシド、水、水酸化カリウムからなる加水分解浴に浸漬してスルホン酸カリウムに交換したものを、20%硝酸中に浸漬してスルホン酸に交換後減圧、加熱乾燥した。

他方別K、 $\text{CF}_3=\text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{OCF}=\text{CF}_3$ 10部と $\text{CF}_3=\text{CFO}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}_3$ 100部に Na_2F_6 を5モル%加えてオートクレーブ中で85℃に200時間加熱した。得られた粘潤な重合物の粘度は2.5ポイズであつた。この粘潤な低重合物を上記乾燥したスルホン酸型の膜の上に薄く塗布したのちに両面を石英板ではさみ厚さを均一にして、130℃に保つて水銀紫外線ランプから均一に紫外線を200時間照射した。この膜の重量増加は18.5%であつた。さて、この膜をオートクレーブ中に入れてオキシ塩化リン300部、ベンゾイルパーオキサイド5部からなる浴の中に入れ(オートクレーブ中)95℃で100時間反応させたあと取り出し、水洗後、10%のNaOHのエチルアルコール溶液中に70℃で24時間浸漬して塩リン酸基を導入して更にこれを60%、60℃の濃硝酸中に16時間浸漬して塩リン酸基をリン酸基に交換した。この表層部にリン酸基をイオン交換基と

する共有結合性の炭素構造を有する層を有する陽イオン交換膜のリン酸基を有する面を陰極に向けて飽和食塩水を浴液として実施例1と同様に電気分解を実施した。なお、比較のために炭素構造の層を形成していない膜についても電気分解を実施した。結果は第3表の通りであつた。

第 3 表

	NaOH濃度 (N)	電流効率 (%)	電槽電圧 (V)	NaOH中の NaCl濃度 (ppm)
非炭素性の膜	11.5	45	4.82	58
リン酸基を有する炭素性の膜のある膜	12.5	92	3.92	12

特許出願人

徳山曹達株式会社